

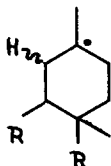
DEHYDROABIETEN DURCH UV-BESTRAHLUNG VON HARZSÄUREN.

von Dr. Rolf C. A. Rottländer

Labor für Bernsteinforschung, BONN, Colmantstr. 14 - 16

(Received in Germany 28 July 1969; received in UK for publication 4 September 1969)

Die Abspaltung der tertiären Carboxylgruppe der Dehydroabietinsäure durch Bleitetraacetat beschrieben HUFFMAN und Mitarbeiter¹⁾, während AYER und Mitarbeiter²⁾ diese Reaktion am Maleinsäureaddukt der Lävopimarsäure durchführten. Als Zwischenstufe der gleichen Reaktion an der Acetylglycyrrhizinsäure findet sich bei CANONICA und Mitarbeitern³⁾ ein



Radikal formuliert. Dieses ist im Zusammenhang mit der Alterung von Harzsäuren der Kiefernharze interessant.

Aus Kolophonium wurden die Harzsäuren über ihre Natriumsalze von den Neutralstoffen abgetrennt. Eine ca.

5%ige Lösung dieser Harzsäuren in gereinigtem, wasserfreiem Aceton wurde unter Stickstoff 11 Tage mit dem ungefilterten Licht einer Labortauchlampe (Typ Hanau S 81) bestrahlt. Nach dem Abziehen des Acetons und Aufnehmen in Äther ließen sich ca. 20% Neutralstoffe isolieren. Sie wurden im Gaschromatographen an einer präparativen Säule (Silicongummi) aufgetrennt. Einer der beiden Hauptbestandteile wurde aufgefangen. Er konnte auf der analytischen Säule noch in zwei Komponenten zerlegt werden. Zum Vergleich wurde Dehydroabieten nach HUFFMAN⁴⁾ präpariert. Auch hier zeigte das Gaschromatogramm zwei Komponenten. (vgl. dazu auch CANONICA³⁾.) Vermischen mit dem Bestrahlungsprodukt zeigte die Identität der Retentionszeiten. (Silicongummi Säule, Temp.-Progr.: 2 min isotherm 50°C, dann 10°C/min bis 300°C. 1. Substanz: 25' 30''/248°C, 2. Substanz 25' 45''/251°C.) Wie das IR-Spektrum des isolierten Gemischs zeigt, hat sich ein Olefin und ein Alkohol gebildet, während der Ring C aromatisiert ist. Die Bildung des Aromaten durch Disproportionierung der Harzsäuren ist bekannt. Die Bildung von Neutralstoffen ist nur durch den Angriff auf die Carboxylgruppe möglich. Ihre Abspaltung muß als wahrscheinlich angenommen werden, wie dies die Abspaltung von Ameisensäuremethylester aus Methylabietat unter den Bedingungen der Massenspektroskopie zeigt⁵⁾. Da LAGERCRANTZ und Mitarbeiter⁶⁾ die Bildung von Radikalen bei der Bestrah-

lung von Kolophonium und Harzsäuren nachwiesen, muß das von CANONICA formulierte Radikal entstanden sein. Unter Eliminierung von H[•] stabilisiert es sich zum Olefin. Das freie H-Atom stabilisiert sich mit dem abgespaltenen [•]COOH-Radikal zu Ameisensäure. Sie wurde im abgezogenen Aceton nachgewiesen. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen dürfte die Ameisensäure z.T. zu CO und H₂O zerfallen, wobei die Doppelbindung in statu nascenti als Diradikal mit letzterem zu einem Alkohol reagiert, der wegen des radikalischen Mechanismus primär sein muß. Die bei 1023 K beobachtete starke Bande entspricht tatsächlich einem in 1.-Stellung verzweigten primären Alkohol. Da Abietinol bei 1040 K absorbiert, scheidet eine Reduktion der Carboxylgruppe aus. Weil die Reaktion in wasserfreiem Aceton unter Luftabschluß durchgeführt wurde, kann das Wasser nur aus zerfallener Ameisensäure stammen. Ein Vergleich der IR-Spektren zeigt :

Neutralstoff aus Harzsäuren :	3080	3030	1642	1612	1420	1023	888	820	cm ⁻¹
Dehydroabietinsäure		3030		1612				822	
Dehydroabieten nach 3)			1645	1613			889	826	
Dehydroabieten nach 1)		3030	1640		1420			885	

Mit dem radikalischen Mechanismus wird die bei über 300°C verlaufende Decarboxylierung von Harzsäuren zu Harzölen verständlich, die katalysiert Gas und Wasser liefert⁷⁾. Wasser kann nicht bei der Abspaltung von CO₂ sondern nur durch den Zerfall von HCOOH entstehen. Die Banden bei 3080, und 888 K sind sowohl an alten Abietinsäureproben wie an Bernsteinen (= fossilem Koniferenharz) zu beobachten. Damit ist die allgemeinere Bedeutung der Reaktion gezeigt.

Die Untersuchungen wurden mit Mitteln der DFG im Rhein. Landesmuseum, Bonn, durchgeführt.

1) Huffman, J.W., Stockel, R.F., J. org. chem. 28 (1963) 506 - 509

2) Ayer, W.A., McDonald, C.E., Stothers, J.B. Canad. J. chem. 41 (1963) 1131 - 26

3) Canonica, L. et al. Gaz. chim. Ital. 98 (1968) 696 - 711

4) Huffman, J.W., Arapakos, P.G., J. org. chem. 30 (1965) 1604 - 07

5) Sircar, J.C., Fisher, G.S. J. org. chem. 34 (1969) 404 - 408

6) Lagercrantz, G., Yhland, M., Acta Chem. Scand. 16 (1962) 505 - 506

7) Sandermann, W. Naturharze, Terpentinöl, Tallöl. Berlin 1960, Seite 258